



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 183/04, 5/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/41322</p> <p>(43) 国際公開日 1999年8月19日(19.08.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00582</p> <p>(22) 国際出願日 1999年2月10日(10.02.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/44529 1998年2月10日(10.02.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東陶機器株式会社(TOTO LTD.)(JP/JP) 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 Fukuoka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小島栄一(KOJIMA, Eiichi)(JP/JP) 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COATING MATERIAL FOR FORMING PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC FILM, METHOD OF FORMING PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC FILM, AND PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC MEMBER</p> <p>(54)発明の名称 光触媒性親水被膜形成用のコーティング剤、光触媒性親水被膜の形成方法、および光触媒性親水部材</p> <p>(57) Abstract A coating material capable of forming a photocatalytic hydrophilic film which is satisfactory in durability, hardness, transparency, and visible light transmittance and retains hydrophilicity for long even when shaded from light. The coating material comprises an amorphous titania precursor, crystalline titania, and a precursor capable of being converted to a compound having a siloxane bond.</p>		

(57)要約

耐久性、膜硬度、透明度、および可視光透過率が良好で、さらに遮光条件下にあって親水性を長時間維持する親水被膜が実現できる光触媒性親水被膜形成用のコーティング剤が開示されている。このコーティング剤は、無定形のチタニア前駆体と、結晶性チタニアと、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体とを少なくとも含んでなるものである。無定形のチタニア前駆体と、結晶性チタニアと、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体との三種を少なくとも含んでなるコーティング剤によれば、耐久性、膜硬度、透明度、および可視光透過率が良好で、さらに遮光条件下にあって親水性を長時間維持する親水被膜が実現できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MN モンゴリア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MR モーリタニア	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MW マラウイ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	MX メキシコ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NE ニジェール	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NO ノールウェー	
CU キューバ	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PL ポーランド	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KR 韓国	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	RU ロシア	
EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン	
		SE スウェーデン	

## 明 細 書

光触媒性親水被膜形成用のコーティング剤、光触媒性親水被膜の  
形成方法、および光触媒性親水部材

## [発明の背景]

発明の分野

本発明は、光触媒性親水被膜を形成する技術に関し、詳細には光触媒性親水被膜を形成可能なコーティング剤、それを用いた光触媒性親水皮膜の形成方法、それによって得られた光触媒性親水部材に関する。

背景技術

PCT/WO96/29375号公報には、基材表面に形成された光触媒含有層表面が、光触媒の光励起に応じて、高度の親水性（例えば、水との接触角に換算して $10^{\circ}$ 以下）を呈することを開示している。この性質を利用して、ガラス、レンズ、鏡等の透明部材の防曇・視界確保性向上、物品表面の水洗浄性・降雨洗浄性向上等を図ることが出来るとされている。

このような光触媒の機能を利用した機能性材料の製造は、光触媒またはその前駆体を含んだ塗工液を用意し、それを塗布し、乾燥または焼結させることで行われていた。例えば、チタンアルコキシドとアルコールアミン類とから調製されたチタニアゾル、または $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SrTiO_3$ 等の粒子を水系の溶媒に分散させて調製したゾルを基材表面に塗布し、乾燥または焼結させることで製造されている。具体的には、出発原料として、チタンアルコキシドを用いる、 $TiO_2$ ゾルを用いる、 $TiO_2$ ゾルと $SiO_2$ ゾルとを用いる、 $TiO_2$ ゾルと二官能シリコンとを用いる、 $TiO_2$ ゾルと三官能シリコンとを用いる、などの方法がある。

また、特開平 9-248467 号には、チタンアルコキシドと  $\text{TiO}_2$  ソルとを用いる方法が記載されている。

光触媒性親水被膜には一般に高い親水性とともに、良好な耐久性、膜硬度および透明度、さらに高い可視光透過率などが求められる。

本発明者らの知る限りでは、無定形のチタニア前駆体と、結晶性チタニアと、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体との三種の混合物をコーティング剤として利用する提案はなされていない。

#### [発明の概要]

本発明者らは、今般、無定形のチタニア前駆体と、結晶性チタニアと、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体との三種を少なくとも含んでなるコーティング剤によれば、耐久性、膜硬度、透明度、および可視光透過率が良好で、さらに遮光条件下にあっても親水性を長時間維持する親水被膜が実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

従って、本発明は、耐久性、膜硬度、透明度、および可視光透過率が良好で、さらに遮光条件下にあっても親水性を長時間維持する親水被膜が実現できる光触媒性親水被膜形成用のコーティング剤の提供をその目的としている。

そして、本発明による光触媒性親水被膜形成用のコーティング剤は、無定形のチタニア前駆体と、結晶性チタニアと、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体とを少なくとも含んでなるものである。

#### [発明の具体的説明]

##### コーティング剤

本発明によるコーティング剤を用いて製造された親水性被膜は、耐久性、膜硬度、透明度、および可視光透過率に優れる。とりわけ、耐久性に関して、サンシ

ヤインウエザーメーター試験（SWM試験）と呼ばれる屋外耐久性の促進試験方法）において、長期間にわたりその親水性を維持する。

本発明による光触媒性親水被膜形成用のコーティング剤は、基本的に無定型のチタニア前駆体と、結晶性チタニアと、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体とを含んでなる。

チタンアルコキシドなどの無定型チタニア前駆体は、熱処理を経て結晶化して酸化チタンとなる。この酸化チタンは、光触媒性親水化を発現する作用の他に、結晶性チタニアを取り込んで緻密で強固な被膜を形成するものと考えられる。結晶性チタニアは、安定しかつ耐久性に優れた光触媒性親水化能をもたらす。シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体は、熱処理等によって無定型シリカとなり、このシリカは、遮光条件下にあっても酸化チタンが示す親水性を長時間にわたり維持するよう作用する。さらに、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体は、無定型チタニア前駆体と同時に加熱されると、場合によって、均質性の高いTi-O-Si結合が生じ、TiO<sub>2</sub>の結晶化が抑制され、光触媒の光励起による親水化性能を十分に発現することができないことが報告されている（例えば、「金属アルコキシドを用いる触媒調製、アイピーシー、（1993）、p337」）。しかしながら、本発明にあっては、そのような弊害がなく、良好な被膜が実現できる。さらに、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体の存在により、本発明によるコーティング剤によって得られた被膜は、無定型チタニア前駆体と結晶性チタニアとを用いた場合に比較して、遮光条件下にあっても親水性を長時間に渡り維持できる点、および耐摩擦性の点で優れる。また、本発明によるコーティング剤によって得られた被膜は、無定型チタニア前駆体と結晶性チタニアと結晶性シリカとを用いた場合に比較して、耐摩擦性において優れる。

#### (a) 結晶性チタニア

本発明において用いられる結晶性チタニアは、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれの結晶系のものでもあってもよい。本発明において、結晶性チタニアは、溶液中で沈殿せず安定な系としてコーティング剤に添加されることが好ましく、例えばチタニア微粒子を溶媒中に懸濁分散した $\text{TiO}_2$ ゾルが好ましい。このようなゾルは市場において容易に入手可能である。

本発明の好ましい態様によれば、 $\text{TiO}_2$ ゾルの平均粒子径は50nm以下であることが好ましく、より好ましくは5～10nm程度である。このような平均粒子系を有するゾルを用いることで、コーティング剤中で結晶性チタニアを安定に分散させることができ、さらに被膜の可視光透過率が向上する点でも有利である。

また本発明の別の好ましい態様によれば、 $\text{TiO}_2$ ゾルとして、粒径分布の広いもの、または複数の平均粒径ピークをもつものを用いることが、耐摩耗性が良好な被膜を形成できることから有利であることがある。

ゾルの平均粒子径は、X線回折により求めることができる。

#### (b) 無定型チタニア前駆体

本発明における無定形チタニアの前駆体とは、加熱によって結晶性チタニアを形成しうるものを意味し、具体的にはチタンのアルコキシド、キレート、またはアセテートのような有機チタン化合物、または $\text{TiCl}_4$ または $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ のような無機チタン化合物を意味する。さらにチタンアルコキシドには、例えば、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ*n*-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタンなどが含まれる。さらに、それらに塩酸またはエチルアミンのような加水分解抑制剤を添加し、エタノールやプロパノールのようなアルコールで希釈した後、部分的に加水分解を進行させながらまたは完全に加水分解を進行させた（部分）加水分解物を得ることが出来、これら

も本発明にあっては無定型チタニア前駆体として利用可能である。

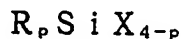
本発明の好ましい態様によれば、結晶性チタニア量が、全酸化チタン量は6重量%以上であることが好ましく、より好ましくは8重量%以上であり、また45重量%以下であることが好ましい。さらに、別の本発明の好ましい態様によれば、結晶性チタニア含量が、コーティング剤中の全固形分量の6重量%以上であり、40重量%以下であることが好ましい。

(c) シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体

本発明において、「シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体」とは、好ましくは、その膜化により無定型シリカまたはシリコーンを形成し得るものを意味する。ここで、前記前駆体の膜化とは、まず、加熱または触媒の作用により、加水分解反応、縮重合反応などが生じ、無定型シリカまたはシリコーンの膜が形成されることを意味する。これに加えて、前駆体の膜化とは、この前駆体を含むコーティング剤が基材に適用され、その後溶媒成分が除かれたとき、無定型シリカの膜を形成することをも意味する。

本発明の好ましい態様によれば、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体の好ましい例としては、加熱により無定型シリカとなりうるシリカ前駆体、その加水分解物、その部分加水分解物、その加水分解縮重合物、その部分加水分解縮重合物、またはそれらの混合物が挙げられる。

加熱により無定型シリカとなりうるシリカ前駆体の具体例としては下記の一般式で表される加水分解性シラン誘導体が挙げられる。



(式中、

Rは、水素原子および有機基からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群より一種または二種以上選択

されるものであり、 $p$ は1または2である)

ここで、 $R$ が表す有機基とは、アルキル（より好ましくは炭素数1～18の非置換アルキル、最も好ましくは炭素数3～18のアルキルである）またはアリール（好ましくは、フェニルである）を意味する。

上記加水分解性シラン誘導体の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリプロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、本発明における別の好ましい、加熱により無定形シリカとなりうるシリカ前駆体としては、上記の加水分解性シラン誘導体の部分加水分解および脱水縮重合、または上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、テトラメトキシ



シラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等の部分加水分解物との脱水縮重合により調製したものを利用することができる。

上記の部分的に加水分解・脱水縮重合によりえられるシロキサンは下記の平均組成式で表されるものである。

平均組成式： $R_p Si X_q O_{(4-p-q)/2}$

(式中、

Rは、上で定義したとおりであり、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、

pは $0 < p < 2$ を、qは $0 < q < 4$ をそれぞれ満足する数である)

また、本発明における別の好ましい、加熱により無定型シリカとなりうるシリカ前駆体としては下記の一般式で表される四官能加水分解性シラン誘導体が挙げられる。

$Si X_4$

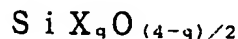
(式中、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から一種または二種以上選択されるものである)

上記四官能加水分解性シラン誘導体の好ましい具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン、シラノール、ジメトキシジエトキシシラン等があげられる。

また、本発明における別の好ましい、加熱により無定型シリカとなりうるシリカ前駆体としては、上記の四官能加水分解性シラン誘導体の加水分解および脱水縮重合物および部分加水分解および脱水縮重合物をあげることができる。

上記の部分的に加水分解・脱水縮重合によってえられるシリケートは下記の平均組成式で表されるものである。



(式中、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、

qは $0 < q < 4$ を満足する数である)

本発明の好ましい態様によれば、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体中の $\text{SiO}_2$ の換算重量は、前記無定型チタニア前駆体中の $\text{TiO}_2$ の換算重量の50%以下であることが好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、シリカ前駆体から形成されるシロキサン結合を有する化合物は、屈折率の小さなものであることが好ましい。透明基材の場合には着色の少ないかつ可視光透過率の高い被膜得られ、反射体の場合には二重像を小さくすることができる点で有利である。

#### (d) その他の成分

本発明の好ましい態様によれば、上記結晶性チタニア、無定型チタニア前駆体、およびシロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体は、溶媒に分散されてコーティング剤とされることが好ましい。溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、i-ブタノール、n-ブタノールなどのアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどのエステル系化合物が挙げられる。結晶性チタニア、無定型チタニア前駆体、および無定型チタニアがゾルなどの形態として分散されている場合、その溶媒が他の成分の溶媒としても機能してもよいことは無論である。

本発明の別の好ましい態様によれば、本発明によるコーティング剤は、上記成分に加えて、界面活性剤、酸、加水分解触媒、重合硬化触媒、レベリング剤、抗

菌性金属、白金族金属、pH調整剤などを含むことができる。

界面活性剤の添加によって、本発明による組成物を部材の表面に均質に適用できるとの利点を得られる。本発明の好ましい態様において、界面活性剤は、光触媒粒子1重量部に対して、10重量部未満、より好ましくは、0.1～2重量部程度添加される。界面活性剤の例としては、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸ナトリウムセッケン、脂肪酸カリセッケン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソーダ塩、アルキルエーテルサルフェートソーダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートソーダ塩、アルキルサルフェートTEA塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートTEA塩、2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデルシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシネート、スルホFAエステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエート、ソルビタンアルキルエス

テル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、ソルビタンラウラート、ソルビタンステアレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウラート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、グリセロールステアレート、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキロールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアレート等のノニオン性界面活性剤；ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキルイミダゾリン4級塩、アルキルイソキノリニウムブロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン4級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるコーティング剤は酸を含むこと

ができる。この酸の添加によって、コーティング剤が適用された表面の極性が増加し、暗所においても良好な親水性を維持することができる。酸の例としては、表面への極性付与能力の大きな、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、吉草酸、乳酸、酪酸、クエン酸、リンゴ酸、ピクリン酸、ギ酸、炭酸、フェノール等が挙げられる。特に硝酸、塩酸、および硫酸が好ましい。

本発明の別の好ましい態様によれば、本発明によるコーティング剤は、シリカ成分の加水分解触媒を含むことができる。この触媒の存在によって、前駆体としての無定形シリカの加水分解が促進される。好ましい触媒の例としては、pH 2～5の硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、吉草酸、乳酸、酪酸、クエン酸、リンゴ酸、ピクリン酸、ギ酸、炭酸、フェノール等が挙げられる。

本発明の別の好ましい態様によれば、無定形シリカがシラノールである場合、シラノールの重合硬化触媒を含んでなることができる。この触媒の存在によって、シラノールの重合反応が促進される。好ましい触媒の例としては、アルミニウムキレート、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムイソブトキシド、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウム化合物；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネートのようなチタン化合物；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸カリウム、ギ酸カリウム、プロピオン酸カリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのような塩基性化合物類；*n*-ヘキシルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン類、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、

$\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシランののようなアミン化合物；錫アセチルアセトナート、ジブチル錫オクチレートのような錫化合物；コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートのような含金属化合物類；リン酸、硝酸、フタル酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸ののような酸性化合物類などが挙げられる。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるコーティング剤は、部材の表面に適用されたとき平滑な表面を形成できるよう、レベリング剤を含んでなることができる。レベリング剤の添加は、とりわけ大型の物品に本発明によるコーティング剤を適用する場合に有利である。レベリング剤の好ましい例としては、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1-プロポキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるコーティング剤は、抗菌性金属（例えば、Ag、Cu、Zn）またはその化合物をさらに含んでなることができる。これら金属の添加によって、基材表面に存在する細菌を死滅させることができ、さらにコーティング剤適用後であっても表面における黴、藻、苔のような微生物の成長を抑制することができる。

さらに本発明の別の好ましい態様によれば、本発明によるコーティング剤は、Pt、Pd、Rh、Ru、Os、およびIrからなる群から選択される白金族金属の少なくとも一種以上を含んでなることができる。金属酸化物からなる光触媒

を有する表面は、光触媒の酸化分解作用に基づく防汚、抗菌、防臭機能を有することが知られている。本発明によるコーティング剤が適用された部材表面にあってもこの作用は維持されている場合があると思われる。上記金属は、この光触媒の酸化分解作用を増強し、その表面の抗菌性、脱臭性、気体分解性、有機物分解性などを向上させるものと考えられる。

本発明によるコーティング剤は、ブリキ容器やライニング金属からなる容器に保管する場合、さらに金属部材上に適用される場合には、弱酸性、中性または塩基性であるのが好ましい。とりわけ上記のように酸が添加された場合には、pH調整剤の添加が好ましい。

また、本発明によるコーティング剤は、含まれる固形成分の分散性を向上させ、また保存性を向上させるために、酸または塩基を適宜含むことができる。さらに、場合により、顔料、染料、保存安定剤などを含むことができる。

#### 光触媒性親水性被膜の製造

本発明によるコーティング剤が適用される基材としては、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。ガラスは、建築用のソーダライムガラスや、石英ガラス、無アルカリガラス、低膨張ガラス、結晶化ガラスなど多種にわたる。基材がセラミックスである場合、施釉タイルなどグレーズ層のあるものへの適用が好ましい。

適用可能な基材をその用途で表現すれば、基材には、車両用の窓ガラス、一般建築用の窓ガラス、天窗、出窓、フィックス窓、カーテンウォール、トップライト、車両用ミラー、浴室鏡などの鏡、カメラ、センサー、太陽電池などのカバーガラス、蛍光灯、電球などの照明器具などが挙げられる。

これら基材への本発明によるコーティング剤の適用は、適宜選択されてよいが、例えばスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング

法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。適用量についてもコーティング剤の濃度の応じて適宜決定されてよい。

本発明によるコーティング剤を基材に適用した後、基材を、無定型チタニア前駆体が結晶性チタニアに変換され、さらにシロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体のシロキサン結合を有する化合物に変換され得る条件に付す。好ましくは基材を、場合によって乾燥させた後、加熱する。すなわち、無定型チタニア前駆体が結晶化すると同時にシロキサン結合を有する化合物（好ましくは無定型シリカまたはシリコン）が結晶性シリカを取り込みながら基材上に被膜が固着する。加熱温度は、このコーティング剤の固着が可能な範囲で適宜決定されてよいが、20～1000℃が一般的であり、好ましくはその下限は400℃であり、その上限は800℃、より好ましくは600℃である。

一般的には、加熱温度は基材を変形させない温度で行われることが好ましい。しかし、基材を変形させながらコーティング剤を固着する加熱を実施してもよい。例えば、ソーダライムガラスの場合600℃を超えると軟化するため、400～600℃の温度で加熱されることが好ましい。しかし、例えば曲面ミラーを作成したい場合、600℃を越える温度で加熱し、同時に熱変形させることも可能である。さらに、耐衝撃性を高めるために約800℃で熱強化をすることも可能である。

また、加熱温度は高いほど緻密でかつ耐摩耗性の高い膜を得ることができる。石英ガラスは、600℃を超えても熱変形しないことから、高温で熱処理することが可能であり、石英ガラスの利用は緻密な耐摩耗性の高い膜を得ることができる点で有利である。

本発明の好ましい態様によれば、基材としてガラス、とりわけソーダライムガラスまたは施釉タイルを用いる場合、基材の上にナトリウム拡散防止層を設け、



さらにその上にコーティング剤を適用することが好ましい。加熱中にナトリウムイオンが基材よりコーティング剤の層に移行すると、結晶性チタニアの形成を阻害する。ナトリウム拡散防止層によってこの減少を有効に防止することが可能となる。この拡散防止層は、シリカによって形成されることが好ましい。

#### 光触媒性親水性部材

本発明によるコーティング剤が適用され、加熱により固着された基材表面は、高度に親水化する。この親水性は、チタニアの光触媒作用によるものであると考えられる。すなわち、光触媒が光励起に応じて親水性を発現する性質のことであり、チタニアを紫外線によって光励起すると、光触媒作用によって水が水酸基( $\text{OH}^-$ )の形で表面に化学吸着され、その結果、表面が超親水性になると考えられる。

この光触媒性親水性は、光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光源で励起されるので、アナターゼ型チタニアは波長387nm以下、ルチル型チタニアは413nm以下の紫外線で光励起することが好ましい。そのために好適な紫外線光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明灯を使用することができる。屋外にある基材は、太陽光に含まれる紫外線により光触媒が光励起される。

親水化の程度は、表面の水との接触角が約 $10^\circ$ 以下、好ましくは約 $5^\circ$ 以下、特に約 $0^\circ$ に至る。一般には、 $0.001\text{ mW/cm}^2$ の紫外線照度で光励起すれば、数日で水との接触角が約 $0^\circ$ になるまで超親水化することができる。太陽光に含まれる紫外線の照度は約 $0.1 \sim 1\text{ mW/cm}^2$ であるから、太陽光にさらせばより短時間で表面を超親水化することができる。

さらに、上記のような高度な親水性によって、基材表面に付着した汚れ成分は水を流すことによって容易に除くことができる。この性質によって、屋外に設置

された基材は、降雨により自己浄化（セルフクリーニング）するという有利な性質を有するに至る。

また、本発明によるコーティング剤によって得られた基材表面は、一旦高度に親水化された後、その親水性は遮光下または夜間においても長期間維持される。そしてさらに、親水性が失われても再び太陽光にさらされる度に親水性は回復する。

### [実施例]

#### 塗工液の調製

##### 塗工液 1

SiO<sub>2</sub>膜形成用のシリコンアルコキシド溶液（日本曹達株式会社製：NSi 500、固形分濃度5%）を、酢酸エチルとエタノールの1：1溶媒で固形分濃度1%に希釈した。

##### 塗工液 2

TiO<sub>2</sub>膜形成用のチタンアルコキシド溶液（日本曹達株式会社製：NTD 90、固形分濃度5%）を、酢酸エチルとエタノールの1：1溶媒で固形分濃度0.6%に希釈した。

##### 塗工液 3

TiO<sub>2</sub>ゾルとシリコンアルコキシド加水分解物が80:20の割合で配合されたTiO<sub>2</sub>膜を形成するためのコート剤（石原産業株式会社製：ST-K01、固形分濃度10%）を、酢酸エチルとエタノールの1：1溶媒で固形分濃度0.6%に希釈した。

##### 塗工液 4

TiO<sub>2</sub>ゾルとシリコンアルコキシド加水分解物が50:50の割合で配合されたTiO<sub>2</sub>膜を形成するためのコート剤（石原産業株式会社製：STK-03、固

形分濃度10%)を、酢酸エチルとエタノールの1:1溶媒で固形分濃度0.6%に希釈した。

### 実施例1

成膜の形成はフローコート（流し塗り）で行った。まず、アルカリイオン拡散防止層である中間層を次の様に成膜した。2mm厚のソーダライムガラス表面に塗工液1を塗布し、その後120℃の乾燥器で10分乾燥させた。

塗工液2と塗工液3を90:10で混合し、攪拌して親水被膜形成コーティング剤を得た。

乾燥器より取り出し、室温に戻した基材に、同様のフローコート法で、親水被膜形成コーティング剤を適用し、同様に乾燥し、続けて550℃で30分の熱処理をして、実施例1の超親水性被膜を得た。

### 実施例2および3ならびに比較例

塗工液2と塗工液3の混合割合を後記する表に記載のように変えた以外は実施例1と同様にして、実施例2および3の超親水性被膜を得た。

### 実施例4

塗工液3に変えて塗工液4を用い、さらにその比を70:30として以外は実施例1と同様にして、超親水性被膜を得た。

### 性能評価試験

#### 評価1：親水性評価試験

試料表面にオレイン酸を付着させた後、中性洗剤で洗浄し、乾燥した。その後、試料にブラックライトブルーランプ（20W、三共電気製）を10cmの距離から照射し、4時間後、水滴の接触角を求めた。その接触角を次の基準で評価した。

評価A：接触角が8°未満

評価B：接触角が $8^{\circ}$ 以上 $15^{\circ}$ 未満

評価C：接触角が $15^{\circ}$ 以上 $25^{\circ}$ 未満

評価D：接触角が $25^{\circ}$ 以上

#### 評価2：親水性の暗所下での維持

評価1の場合と同様に、試料表面にオレイン酸を付着させた後、中性洗剤で洗浄し、乾燥した。その後、試料にブラックライトブルーランプ（20W、三共電気製）を10cmの距離から4時間照射した。

その後、紫外線を遮断し、その遮光状態（暗所）に3日間置いた。その後、接触角を測定した。その接触角を評価1と同様の基準で評価した。

#### 評価3：耐摩耗性

試料の表面をスポンジたわしに中性洗剤を含ませ、力を入れて、往復20回こすった。その後、水洗し、乾燥させた後、その表面の傷つき具合を目視で観察した。その結果を次の基準で評価した。

評価A：表面の変化なし

評価B：目立った変化なし

評価C：わずかに傷が認められる

評価D：多数の傷が認められる。

#### 評価4：耐久性試験

JIS A-1414に規定のサンシャインウエザーメーター試験を行い、100時間ごとに試料の親水性の回復の程度を調べた。具体的には、試料にブラックライトブルーランプ（20W、三共電気製）を10cmの距離から1日照射し、その後の接触角を測定した。そして、接触角の大きさを評価1と同様の基準で評価

した。

評価5：可視光透過率およびヘイズ

試料の可視光透過率およびヘイズを、ガードナー社製ヘイズメータを用いて測定した。

以上の評価結果は次の表に示される通りであった。

	コーティング剤組成 (重量部)				配合比率 (重量比)		
	無定型 チタニア 前駆体	結晶性 チタニア	シリカ 前駆体		結晶性チタニア 全チタニア	結晶性チタニア コーティング剤全固分量	シリカ前駆体中のシリカ換算重量 無定型チタニア中のチタニア換算重量
実施例 1	90	8	2		8.2	8	2.2
実施例 2	80	16	4		16.7	16	5
実施例 3	70	24	6		25.5	24	8.6
実施例 4	70	15	15		17.6	15	21.4
比較例	70	24	0		25.5	25.5	0

	評価1	評価2	評価3	評価4		評価5	
				100hr後	300hr後	可視光透過率%	ヘイズ%
実施例 1	A	B	A	A	A	80	0.2
実施例 2	A	B	A	A	A	83	0.2
実施例 3	A	A	A	A	B	85	0.2
実施例 4	A	B	A	A	A	84	0.1
比較例	A	D	C	—	—	—	—

## 請求の範囲

1. 無定型のチタニア前駆体と、結晶性チタニアと、シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体とを少なくとも含んでなる、光触媒性親水被膜形成用のコーティング剤。

2. 前記シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体が、加熱により無定型シリカとなりうるシリカ前駆体、その加水分解物、その部分加水分解物、その加水分解縮重合物、その部分加水分解縮重合物、またはそれらの混合物である、請求項1に記載のコーティング剤。

3. 前記無定型のチタニア前駆体がチタンアルコキシドおよび／またはその加水分解物である、請求項1に記載のコーティング剤。

4. 前記結晶性チタニアが酸化チタンゾルである、請求項1に記載のコーティング剤。

5. 前記加熱により無定型シリカとなりうるシリカ前駆体が、

一般式： $R_p Si X_{4-p}$

(式中、

Rは、水素原子および有機基からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、pは1または2である)

で表される加水分解性シラン誘導体、



平均組成式： $R_p Si X_q O_{(4-p-q)/2}$

(式中、

Rは、水素原子および有機基からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、

pは $0 < p < 2$ を、qは $0 < q < 4$ をそれぞれ満足する数である)

で表されるシロキサン、

一般式： $SiX_4$

(式中、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から一種または二種以上選択されるものである)

で表される四官能加水分解性シラン誘導体、および

平均組成式： $SiX_q O_{(4-q)/2}$

(式中、

Xはアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群より一種または二種以上選択されるものであり、

qは $0 < q < 4$ を満足する数である)

で表されるシリケートからなる群から選択されるものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のコーティング剤。

6. 前記結晶性チタニア含量が、全酸化チタン量の6～45重量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載のコーティング剤。

7. 前記結晶性チタニア含量が、コーティング剤中の全固形分量の6～40

重量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載のコーティング剤。

8. 前記シロキサン結合を有する化合物に変換され得る前駆体中の $\text{SiO}_2$ の換算重量が、前記無定型チタニア前駆体中の $\text{TiO}_2$ の換算重量の50%以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載のコーティング剤。

9. 請求項1～8のいずれか一項に記載のコーティング剤を基材表面に適用し、コーティング剤を基材表面に固着させることを含んでなる、光触媒性親水部材の製造法。

10. 前記コーティング剤の固着が加熱により行われる、請求項9に記載の光触媒性親水部材の製造法。

11. 前記加熱が、基材表面を400℃から800℃の温度に熱処理することにより行われる、請求項10に記載の光触媒性親水部材の製造法。

12. 基材がガラスである、請求項9～11のいずれか一項に記載の光触媒性親水部材の製造法。

13. 基材上にナトリウム拡散防止層を設け、さらにその上にコーティング剤を適用する、請求項12に記載の光触媒性親水部材の製造法。

14. 請求項9～13のいずれか一項に記載の光触媒性親水部材の製造法によって得られた、光触媒性親水部材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C09D183/04, C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C09D1/00-C09D201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP, 11-61652, A (JSR Corp.), 5 March, 1999 (05. 03. 99), Claim 1 ; Par. Nos. [0020] to [0022], [0051] to [0053], [0067] ; Table 1 (Family: none)	1-14
P, X	JP, 10-279886, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20. 10. 98), Claims 1 to 10 ; Par. Nos. [0063] to [0066] (Family: none)	1-12, 14
P, X	JP, 10-195379, A (TOTO Ltd.), 27 July, 1998 (27. 07. 98), Claims ; Par. No. [0019] (Family: none)	1-14
P, X	JP, 10-183062, A (JSR Corp.), 7 July, 1998 (07. 07. 98), Claim 1 ; Par. Nos. [0001], [0009], [0032] ; Table 1 (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later than  
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority  
date and not in conflict with the application but cited to understand  
the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step  
when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such combination  
being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 May, 1999 (10. 05. 99)

Date of mailing of the international search report  
18 May, 1999 (18. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00582

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-227829, A (TOTO Ltd.), 2 September, 1997 (02. 09. 97), Claims 1 to 30 ; Par. Nos. [0024], [0038] & US, 5755867, A	1-14
X	JP, 9-227831, A (TOTO Ltd.), 2 September, 1997 (02. 09. 97), Claims 1 to 9 ; Par. No. [0021] & WO, 96/29375, A1 & EP, 816466, A1	1-14

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/00582

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 09 D 183/04, C 09 D 5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C 09 D 1/00 - C 09 D 201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P, 11-61652, A (ジェイエスアール株式会社), 5. 3月. 1999 (05. 03. 99), 請求項1、【0020】-【0022】、【0051】-【0053】、【0067】、表1 (ファミリーなし)	1-14
P, X	J P, 10-279886, A (信越化学工業株式会社), 20. 10月. 1998 (20. 10. 98), 請求項1-10、【0063】-【0066】 (ファミリーなし)	1-12, 14
P, X	J P, 10-195379, A (東陶機器株式会社), 27. 7月. 1998 (27. 07. 98), 特許請求の範囲、【0019】 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 05. 99

国際調査報告の発送日

18.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也



4 V

9636

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P, 10-183062, A (ジェイエスアール株式会社), 7. 7月. 1998 (07. 07. 98), 請求項1、【000 1】、【0009】、【0032】、表1 (ファミリーなし)	1-14
X	J P, 9-227829, A (東陶機器株式会社), 2. 9月. 1 997 (02. 09. 97), 請求項1-30, 【0024】、 【0038】&US, 5755867, A	1-14
X	J P, 9-227831, A (東陶機器株式会社), 2. 9月. 1 997 (02. 09. 97), 請求項1-9, 【0021】&W O, 96/29375, A1&EP, 816466, A1	1-14